

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

<b>(19)【発行国】</b> 日本国特許庁 (JP)	<b>(19)[ISSUING COUNTRY]</b> Japan Patent Office (JP)
<b>(12)【公報種別】</b> 公開特許公報 (A)	<b>(12)[GAZETTE CATEGORY]</b> Laid-open Kokai Patent (A)
<b>(11)【公開番号】</b> 特開平 10-29276	<b>(11)[KOKAI NUMBER]</b> Unexamined Japanese Patent Heisei 10-29276
<b>(43)【公開日】</b> 平成10年(1998)2月3日	<b>(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]</b> February 3, Heisei 10 (1998. 2.3)
<b>(54)【発明の名称】</b> 積層体およびその製造方法	<b>(54)[TITLE OF THE INVENTION]</b> Laminated body and its manufacturing method
<b>(51)【国際特許分類第6版】</b> B32B 27/00 103 27/28 27/32	<b>(51)[IPC INT. CL. 6]</b> B32B 27/00 103 27/28 27/32
<b>【FI】</b> B32B 27/00 103 27/28 27/32 C	<b>【FI】</b> B32B 27/00 103 27/28 27/32 C
<b>【審査請求】</b> 未請求	<b>[REQUEST FOR EXAMINATION]</b> No
<b>【請求項の数】</b> 10	<b>[NUMBER OF CLAIMS]</b> 10
<b>【出願形態】</b> OL	<b>[FORM OF APPLICATION]</b> Electronic
<b>【全頁数】</b> 10	<b>[NUMBER OF PAGES]</b> 10

**(21)【出願番号】**

特願平 8-184865

**(21)[APPLICATION NUMBER]**

Japanese Patent Application Heisei 8-184865

**(22)【出願日】**

平成8年(1996)7月15日

**(22)[DATE OF FILING]**

July 15, Heisei 8 (1996. 7.15)

**(71)【出願人】****(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]****【識別番号】**

390006323

**[ID CODE]**

390006323

**【氏名又は名称】**

ポリプラスチックス株式会社

**[NAME OR APPELLATION]**

Polyplastics, Inc.

**【住所又は居所】**大阪府大阪市中心区安土町2丁  
目3番13号**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

霜田 暁英

**[NAME OR APPELLATION]**

Akihide Shimoda

**【住所又は居所】**

静岡県富士市本市場418-1

**[ADDRESS OR DOMICILE]****(72)【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】**

三浦 勝

**[NAME OR APPELLATION]**

Masaru Miura

**【住所又は居所】**静岡県庵原郡蒲原町蒲原4-3  
-12**[ADDRESS OR DOMICILE]**

(74)【代理人】

(74)【AGENT】

【弁理士】

【PATENT ATTORNEY】

【氏名又は名称】

【NAME OR APPELLATION】

鋤田 充生 (外1名)

Atsuo Kuwata (and 1 other)

(57)【要約】

(57)【ABSTRACT OF THE DISCLOSURE】

【課題】

【SUBJECT OF THE INVENTION】

ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを高い密着力で積層した積層体を得る。

It obtains laminated body where polyacetal resin layer and olefin resin layer are laminated by high adhesive force.

【解決手段】

【PROBLEM TO BE SOLVED】

接着層(C)を介して又は介することなく、ポリアセタール樹脂(A1)で構成されたポリアセタール樹脂層(A)と、未変性オレフィン系樹脂(B1)で構成されたオレフィン系樹脂層(B)とを積層した積層体において、ポリアセタール樹脂層(A)に、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基などの変性基を有する重合性化合物で変性した変性ポリアセタール(A2)を含有させ、オレフィン系樹脂層(B)及び／又は接着層(C)に変性オレフィン系樹脂(B2)を含有させる。接着層(C)などの変性オレフィン系樹脂(B2)には、変性ポリアセタール(A2)に対する反応性基(カルボキシル基、酸無水物基やエポキシ基など)を有するオレフィン系樹脂が含まれる。

Laminated body which laminated polyacetal resin-layer (A) which comprised polyacetal resin (A1), and olefin resin layer (B) which comprised non-modified-olefin-resin (B1) without intervening through adhesive-layer (C).

In polyacetal resin-layer (A), it contains modified polyacetal (A2) which modified with polymerizable compound which has modified groups, such as epoxy group, carboxyl group, and acid-anhydride group.

In olefin resin layer (B) and/or adhesive-layer (C), it contains modified-olefin-resin (B2).

In modified-olefin-resin (B2) of such as adhesive-layer (C), olefin resin which has reactive groups (carboxyl group, acid-anhydride group, epoxy group, etc.) with respect to modified polyacetal (A2) is contained.

**【特許請求の範囲】****[CLAIMS]****【請求項1】**

接着層を介して又は介することなく、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが積層された積層体であって、前記ポリアセタール樹脂層が、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、アミノ基、およびイソシアネート基からなる群から選択された少なくとも一種の変性基を有する重合性化合物の残基がポリアセタール成分に対して導入された変性ポリアセタールを含み、前記接着層及び／又はオレフィン系樹脂層が変性オレフィン系樹脂を含む積層体。

**[CLAIM 1]**

It is laminated body by which polyacetal resin layer and olefin resin layer were laminated, without intervening through adhesive layer, comprised such that said polyacetal resin layer includes a modified polyacetal in which a residue of polymerizable compound which has at least 1 type of modified group chosen from the group consisting of epoxy group, carboxyl group, acid-anhydride group, hydroxyl group, amide group, amino group, and isocyanate group was introduced to polyacetal component. Laminated body in which said adhesive layer and/or olefin resin layer contain modified olefin resin.

**【請求項2】**

変性ポリアセタールが、変性基を有する重合性化合物の残基を0.1～30重量%含む請求項1記載の積層体。

**[CLAIM 2]**

Modified polyacetal contains residue of polymerizable compound which has modified group 0.1 to 30weight%.  
Laminated body of Claim 1.

**【請求項3】**

変性基を有する重合性化合物が、エポキシ基、カルボキシル基および酸無水物基から選択された少なくとも一種を有するエチレン性重合性化合物である請求項1記載の積層体。

**[CLAIM 3]**

Polymerizable compound which has modified group is ethylenic polymerizable compound which has at least one kind chosen from epoxy group, carboxyl group, and acid-anhydride group.  
Laminated body of Claim 1.

**【請求項4】**

変性基を有する重合性化合物

**[CLAIM 4]**

Polymerizable compound which has modified

が、1分子中に1つのエチレン性不飽和結合を有し、かつ沸点120°C以上の化合物である請求項1記載の積層体。

group has one ethylenically unsaturated bond in one molecule, and is compound of 120 degrees C or more boiling point.

Laminated body of Claim 1.

**【請求項5】**

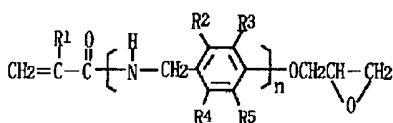
変性基を有する重合性化合物が、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸または下記式

**[CLAIM 5]**

Polymerizable compound which has modified group is acrylic acid, methacrylic acid, maleic anhydride, or compound expressed with following formula.

**【化1】**

**[FORMULA 1]**



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup> ~ R<sup>5</sup> は同一又は異なって水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基を示す。nは0又は1である)で表される化合物である請求項1記載の積層体。

In the Formula, R<sup>1</sup> is hydrogen atom or methyl group, R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> is the same or different and shows hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkoxycarbonyl group, acyl group, and acyloxy group.

N is 0 or 1.

Laminated body of Claim 1.

**【請求項6】**

ポリアセタール樹脂が、ポリオキシメチレンホモポリマー、又はオキシメチレンユニットを主たる構成単位として含むコポリマーである請求項1記載の積層体。

**[CLAIM 6]**

Polyacetal resin is polyoxymethylene homopolymer or copolymer which contains oxymethylene unit as main structural units.

Laminated body of Claim 1.

**【請求項7】**

**[CLAIM 7]**



変性オレフィン系樹脂が、変性ポリアセタールの変性基に対する反応性基を有する請求項1記載の積層体。

**【請求項8】**

変性ポリアセタールと変性オレフィン系樹脂とが下記の組み合わせで構成されている請求項1記載の積層体。

(1)エポキシ基、又はアミド結合及びエポキシ基を有する変性ポリアセタールと、酸無水物基又はカルボキシル基を有する変性オレフィン系樹脂との組み合わせ

(2)カルボキシル基、又は酸無水物基を有する変性ポリアセタールと、エポキシ基を有する変性オレフィン系樹脂との組み合わせ

**【請求項9】**

接着層を介して又は介することなく、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを積層する方法であって、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、アミノ基、およびイソシアネート基からなる群から選択された少なくとも一種の変性基を有する重合性化合物の残基がポリアセタール成分に対して導入された変性ポリアセタールを含む前記ポリアセタール樹脂層と、変性オレフィン系樹脂を含む接着層及び／又はオレフィン系樹脂層とを積層する製造方法。

Laminated body of Claim 1 in which modified olefin resin has reactive group with respect to modified group of modified polyacetal.

**[CLAIM 8]**

Modified polyacetal and modified olefin resin comprise following combination.

Laminated body of Claim 1.

(1) Combination of modified polyacetal which has epoxy group or amide bond, and epoxy group, and modified olefin resin which has acid-anhydride group or carboxyl group

(2) Combination of modified polyacetal which has carboxyl group or acid-anhydride group, and modified olefin resin which has epoxy group

**[CLAIM 9]**

It is the method of laminating polyacetal resin layer and olefin resin layer, without intervening through adhesive layer, comprised such that manufacturing method which laminates said polyacetal resin layer containing modified polyacetal with which residue of polymerizable compound which has at least 1 type of modified group chosen from the group consisting of epoxy group, carboxyl group, acid-anhydride group, hydroxyl group, amide group, amino group, and isocyanate group was introduced to polyacetal component, and an adhesive layer and/or olefin resin layer containing modified olefin resin.

**【請求項10】**

溶融押出し成形又はブロー成形によりポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを積層した後、加熱処理する請求項9記載の積層体の製造方法。

**[CLAIM 10]**

Heat-processing is carried out after laminating polyacetal resin layer and olefin resin layer by melted extrusion molding or blow molding. Manufacturing method of laminated body of Claim 9.

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを備え、機械的特性、耐熱性などの特性に優れるフィルム・シートや容器などを成形する上で有用な積層体およびその製造方法に関する。

**[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]**

This invention is related with laminated body which has polyacetal resin layer and olefin resin layer, useful when forming film sheet, vessel, etc. which are excellent in properties, such as mechanical characteristics and heat resistance, and its manufacturing method.

**【0002】****[0002]****【従来の技術】**

ポリアセタール樹脂は、優れた機械的強度、摺動性、耐熱性、耐薬品性、成形性、電気的特性を有しているため、エンジニアリングプラスチックとして広い分野で利用されている。しかし、ポリアセタール樹脂は、耐酸性、接着性、塗装性、印刷適性、染色性や耐候性などの点で必ずしも十分に満足できるものではない。そのため、ポリアセタール樹脂と他の熱可塑性

**[PRIOR ART]**

Since polyacetal resin has outstanding mechanical strength, slidability, heat resistance, chemical-resistance, fabricability, and electrical characteristics, it is utilized in field large as an engineering plastics.

However, it cannot necessarily satisfy polyacetal resin fully in respect of acid resistance, adhesion, paintwork, printability, dyeability, weather resistance, etc.

Therefore, by multilayering with polyacetal resin and other thermoplastic resin, while

樹脂との多層化により、ポリアセタール樹脂の欠点を補うとともに、ポリアセタール樹脂の優れた特性を付与し、双方の樹脂の利点が発現する成形品が期待される。しかし、ポリアセタール樹脂は、他の材料との接着性が極めて小さいため、他の熱可塑性樹脂と接着しても、安定した接着性能が得られず、剥離などにより双方の樹脂の特性が発現しない。

**[0003]**

ポリアセタール樹脂の接着性を改善するためには、ポリアセタールに変性基を導入して変性することが有用である。変性基の導入によるポリアセタールの変性方法として、例えば、特公昭43-23467号公報には、アミノアルデヒドを共重合モノマーとして用い、アミノ基を導入する方法が提案されている。特公昭47-19425号公報には、ニトロ基を有する環状エーテル又は環状アセタールを共重合モノマーとして用い、還元によりニトロ基をアミノ基に変換する方法が開示されている。さらに、特開平3-21618号公報、特開平3-21619号公報には、共重合モノマーを用いヒドロキシル基などを有するポリアセタール共重合体を製造することが提案され、特開平5-25238号公報には、カルボキシル基、アミド基などを有する環

supplementing disadvantage of polyacetal resin, it provides property which was excellent in polyacetal resin, so formed product with which advantage of both resin expresses effectively is anticipated.

However, since adhesion of polyacetal resin with other material is very small, even if it attaches with other thermoplastic resin, stable adhesive ability is not obtained and the property of both resin does not express effectively by peeling etc.

**[0003]**

In order to improve the adhesion of polyacetal resin, it is useful to introduce and denaturalize modified group to polyacetal.

The method of introducing amino group is proposed by Japanese Patent Publication No. 43-23467 as the modification method of polyacetal by introduction of modified group, using amino aldehyde as a copolymerizable monomer.

Method of converting nitro group into amino group by reduction is disclosed by Japanese Patent Publication No. 47-19425, using cyclic ether or cyclic acetal which has nitro group as a copolymerizable monomer.

Furthermore, manufacturing polyacetal copolymer which has hydroxyl group etc. using copolymerizable monomer is proposed by Unexamined-Japanese-Patent No. 3-21618, 3-21619, and copolymerizing with trioxane cyclic ether or cyclic formal which has carboxyl group, amide group, etc. is proposed by Unexamined-Japanese-Patent No. 5-25238.



状エーテルまたは環状ホルマールをトリオキサンと共重合することが提案されている。

**[0004]**

特開平8-127631号公報には、ポリアセタール樹脂と重合性化合物とを溶融混練することにより変性基を導入する方法が開示されている。しかし、これらの変性基が導入されたポリアセタール樹脂(変性ポリアセタール)であっても、他の熱可塑性樹脂に対する密着性が小さく、積層により複合化することが困難である。

**[0004]**

The method of introducing modified group is disclosed by melt-kneading polyacetal resin and polymerizable compound by Unexamined-Japanese-Patent No. 8-127631. However, even if it is polyacetal resin (modified polyacetal) into which these modified groups were introduced, adhesiveness with respect to other thermoplastic resin is small, and it is difficult to compose more in layers.

**[0005]****【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが高い密着力で積層された積層体およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、ポリアセタール樹脂の優れた特性(例えば、機械的強度、摺動性、耐熱性など)をオレフィン系樹脂層に有効に付与できる積層体およびその製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、成形加工性の高い積層体およびその製造方法を提供することにある。

**[0005]****[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

Therefore, objective of the invention is providing laminated body laminated by adhesive force with high polyacetal resin layer and olefin resin layer, and its manufacturing method.

Other objective of this invention is providing laminated body which can provide effectively properties (for example, mechanical strength, slidability, heat resistance, etc.) which were excellent in polyacetal resin in olefin resin layer, and its manufacturing method.

It is providing laminated body of this invention other objective of moldability is still higher, and its manufacturing method.

**[0006]****[0006]**

**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、変性基が導入された変性ポリアセタールと変性オレフィン系樹脂とを組み合わせると、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを強固に密着させることができることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の積層体は、接着層を介して又は介することなく、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが積層された積層体であって、前記ポリアセタール樹脂層が、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、アミノ基、およびイソシアネート基からなる群から選択された少なくとも一種の変性基を有する重合性化合物の残基がポリアセタール成分に対して導入された変性ポリアセタールを含んでおり、前記接着層及び／又はオレフィン系樹脂層が変性オレフィン系樹脂を含んでいる。

**【0007】**

本発明の方法では、接着層を介して又は介することなく、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを積層する方法であって、前記変性ポリアセタールを含む前記ポリアセタール樹脂層と、変性オレフィン系樹脂を含む接着層及び／又はオレフィン系樹脂層とを積層することにより、積層体を製

**[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]**

In order that present inventors might attain said objective, when modified polyacetal and modified olefin resin into which modified group was introduced were combined as a result of earnest examination, he found out that it could stick polyacetal resin layer and olefin resin layer firmly, and perfected this invention.

That is, it is laminated body by which polyacetal resin layer and olefin resin layer were laminated through laminated body of this invention through adhesive layer.

Said polyacetal resin layer includes a modified polyacetal in which a residue of polymerizable compound which has at least 1 type of modified group chosen from the group consisting of epoxy group, carboxyl group, acid-anhydride group, hydroxyl group, amide group, amino group, and isocyanate group was introduced to polyacetal component.

Said adhesive layer and/or olefin resin layer contain modified olefin resin.

**[0007]**

By the method of this invention, it is the method of laminating polyacetal resin layer and olefin resin layer, without intervening through adhesive layer.

It manufactures laminated body by laminating said polyacetal resin layer containing said modified polyacetal, and adhesive layer and/or olefin resin layer containing modified olefin resin.

造する。なお、本明細書において、「積層体」とは積層構造を有する限りフィルム・シート状成形体に限らず立体形状の成形体も含む意味に用いる。「重合性化合物の残基」とは、重合性化合物の単量体の単位に限らず、その重合体(例えば、重合により生成したダイマー、トリマー、テトラマーやポリマー成分)をも意味する。「グラフト重合」とは、重合性化合物の残基(ユニット)が主鎖、側鎖または末端に結合することを意味する。また、「自己縮合性変性基」とは、例えば、メチロール基などのように、反応成分が介在することなしに縮合可能な変性基を意味する。さらに、特に言及する場合を除き、アクリル系単量体およびメタクリル系単量体を「(メタ)アクリル系単量体」と総称する。さらに、エチレン性不飽和結合などの重合性不飽和結合で構成された官能基を有するポリアセタールを単に「重合性ポリアセタール」と称する場合がある。

In addition, in this specification, with "laminated body", as long as it has laminate structure, it uses for implication not only including film sheet-like compact but compact of three-dimensional shape.

"Residue of polymerizable compound" means not only unit of monomer of polymerizable compound but its polymer (for example, dimer, trimer, tetramer and polymer component that were formed by polymerization).

"Graft polymerization" means that residue (unit) of polymerizable compound bonds with principal chain, side chain, or terminal.

Moreover, "self-condensation property modified group" means modified group which can be condensed like for example, methylol group without reaction component interposing.

Furthermore, except for case where reference is particularly made, it names generically acrylic monomer and methacrylic monomer "(meth)acrylic-type monomer."

Furthermore, it may only call "polymerizable polyacetal" polyacetal which has functional group which comprised polymerizable unsaturated bonds, such as ethylenically unsaturated bond.

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の積層体(積層成形品)では、ポリアセタール樹脂(A1)で構成されたポリアセタール樹脂層(A)と、オレフィン系樹脂(B1)で構成されたオレフィン系樹脂層(B)とが接着層(C)を介して又は

#### 【0008】

##### 【EMBODIMENT OF THE INVENTION】

In laminated body (molded laminate) of this invention, polyacetal resin-layer (A) which comprised polyacetal resin (A1), and olefin resin layer (B) which comprised olefin resin (B1) are laminated with or without an adhesive-layer (C).



介することなく積層されている。また、ポリアセタール樹脂層(A)は変性ポリアセタール(A2)を含有し、前記オレフィン系樹脂層(B)及び接着層(C)の少くともいずれか一方の層は、変性オレフィン系樹脂(B2)を含有している。

[(A1)ポリアセタール樹脂]前記(A1)ポリアセタール樹脂は、オキシメチレン基( $-\text{CH}_2\text{O}-$ )を主たる構成単位として含む高分子化合物である。ポリアセタール樹脂には、ポリオキシメチレンホモポリマー、およびオキシメチレンユニットを主たる構成単位として含むポリアセタールコポリマーが含まれる。このコポリマーは、オキシメチレン基以外に、コモノマー単位として、炭素数2~6程度、好ましくは炭素数2~4程度のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)、さらに好ましくはオキシエチレン基を構成単位として含んでいる。炭素数2~6程度のオキシアルキレン基の割合(コモノマー単位の含有量)は、ポリアセタール樹脂の用途などに応じて適当に選択でき、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.1~30モル%、好ましくは1~20モル%程度である。コモノマー単位の含有量は、10モル%以下(例えば、0.03~10モル%)、好ましくは0.1~5モル%程度であ

Moreover, polyacetal resin-layer (A) contains modified polyacetal (A2), and a layer of at least one of said olefin resin layer (B) and adhesive-layer (C) contains modified-olefin-resin (B2).

[(A1) polyacetal resin]

Said (A1) polyacetal resin is a high molecular compound which contains oxymethylene ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) as main structural units.

Polyoxymethylene homopolymer and polyacetal copolymer which contains oxymethylene unit as main structural units are contained in polyacetal resin.

This copolymer contains 2-6C, preferably 2-4C oxyalkylene units (for example, oxyethylene group ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), oxypropylene group, oxytetramethylene group, etc.) as comonomer units other than oxymethylene, and further oxyethylene groups as structural units.

According to application of polyacetal resin etc., it can choose suitably, for example, ratio (content of comonomer unit) of about C2-C6 oxyalkylene group is 0.1 to 30 mol % to the whole polyacetal resin.

Preferably it is about 1 to 20 mol %.

Content of comonomer unit is 10 mol % or less (for example, 0.03 to 10 mol %).

Preferably it is about 0.1 to 5 mol % in many cases.

る場合が多い。

**【0009】**

ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどの複数の成分で構成されていてもよい。ポリアセタールコポリマーは、一般にランダムコポリマーであるが、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタールは、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタールの末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのカルボン酸とのエステル化などにより安定化されていてもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、溶融成形可能であればよい。好ましいポリアセタール樹脂には、ポリオキシメチレン、ポリアセタールコポリマー（例えば、少なくともオキシメチレン単位とオキシエチレン単位とで構成されたコポリマー）が含まれる。熱安定性の点からは、ポリアセタールコポリマーが好ましい。

**【0010】**

前記(A1)ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサ、エチレンオキサイド、プロピレ

**【0009】**

Polyacetal copolymer may comprise two or more component, such as copolymer which comprised two component, and terpolymer which comprised three component.

Generally polyacetal copolymer is random copolymer.

However, block copolymer, graft copolymer, etc. are sufficient.

Moreover, not only line but branched structure is sufficient as polyacetal, and it may have crosslinked structure.

Furthermore, terminal of polyacetal may be stabilized by esterification with carboxylic acid, such as acetic acid, propionic acid, and butyric acid, etc.

Limitation in particular does not have polymerization degree, branching degree, or degree of cross linking of polyacetal, either, and it is good if melt molding is possible.

Polyoxymethylene and polyacetal copolymer (for example, copolymer comprised per oxymethylene unit and oxyethylene at least) are contained in desirable polyacetal resin.

From point of view of heat stability, polyacetal copolymer is desirable.

**【0010】**

It can manufacture said (A1) polyacetal resin by polymerizing cyclic ether, such as aldehydes, such as formaldehyde, paraformaldehyde, and acetaldehyde, trioxane, ethylene oxide, propylene oxide, and 1,3- dioxolane.



ンオキサイド、1, 3-ジオキソランなどの環状エーテルを重合することにより製造できる。

[(A2) 変性ポリアセタール] (A2) 変性ポリアセタールを構成するポリアセタール成分は、前記 (A1) ポリアセタール樹脂、又は (A3) エチレン性不飽和結合などの重合性不飽和結合で構成された官能基を有する重合性ポリアセタールを、変性基を有する重合性化合物 (A4) で変性することにより得ることができる。重合性不飽和基を有するポリアセタール (A3) は、不飽和基がポリアセタールのランダムな位置に側鎖として存在する重合性ポリアセタール (A3a) と、ポリアセタール分子の末端に不飽和基が存在する重合性ポリアセタール (A3b) とに大別できる。前記重合性不飽和結合には、ビニル基、アリル基などのエチレン性不飽和結合、エチニル基などのアセチレン結合などが含まれ、代表的には、例えば、ビニルエーテル基、アリル基、イソプロペニル基、ビニルフェニル基、エチニル基などが挙げられる。

#### [0011]

前者の重合性ポリアセタール (A3a) は、ホルムアルデヒド又はトリオキサンを主モノマーとし、重合性不飽和結合 (ビニル基又はアリル基などのエチレン性不飽和結合など) を含む置換基を有し、か

#### [(A2) modified polyacetal]

Polyacetal component which comprises (A2) modified polyacetal is said (A1) polyacetal resin, or (A3) that obtained by modifying polymerizable polyacetal which has functional group which comprised polymerizable unsaturated bonds, such as ethylenically unsaturated bond, by modifying by polymerizable compound (A-4) which has modified group.

It can divide roughly polyacetal (A3) which has polymerizable unsaturated group into polymerizable polyacetal (A3a) to which unsaturated group exists in random location of polyacetal as side chain, and polymerizable polyacetal (A3b) to which unsaturated group exists in terminal of polyacetal molecule.

Acetylenic linkages, such as ethylenically unsaturated bonds, such as vinyl group and allyl group, and ethynyl group, etc. are included in said polymerizable unsaturated bond, and, typically, vinyl ether group, allyl group, isopropenyl group, vinyl phenyl group, ethynyl group, etc. are mentioned to it.

#### [0011]

The former polymerizable polyacetal (A3a) makes formaldehyde or trioxane the main monomers, and it has substituent including polymerizable unsaturated bonds (ethylenically unsaturated bonds, such as vinyl group or allyl group etc.), and it can obtain by copolymerizing

つ前記主モノマーと共重合可能な環状エーテルおよび環状ホルマールから選択された少なくとも一種の化合物をコモノマーとして、三フッ化ホウ素、オニウム塩などのカチオン活性触媒の存在下で共重合することにより得ることができる。前記コモノマーとしては、例えば、アリルグリシジルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが例示できる。前記コモノマーの使用量は、例えば、モノマー全体の0.001~30モル% (例えば、0.01~10モル%)、好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。なお、上記の重合に際して、重合性不飽和結合を有しない一般的な環状エーテル又は環状ホルマールをコモノマーの一部として併用し(例えば、モノマー全体の0~10モル%程度)、多元共重合体を得てもよい。

**[0012]**

分子鎖の末端に重合性不飽和結合で構成された官能基を有するポリアセタール(A3b)は、重合性不飽和結合を有する連鎖移動剤の存在下、トリオキサン又はホルムアルデヒドを主モノマーとし、必要であれば前記と同様の一般的な環状エーテル又は環状ホルマールをコモノマーとしてカチオン重合又はアニオン重合することにより得ることができる。連鎖移動剤

in the presence of cation active catalyst of boron trifluoride, onium salt, etc. by making into comonomer at least 1 type of compound chosen from cyclic ether and cyclic formal which can copolymerize with said main monomers.

As said comonomer, it can show arylglycidyl ether, vinylbenzyl glycidyl ether, etc., for example.

The amount of said comonomer used is 0.001 to 30 mol % (for example, 0.01 to 10 mol %) of the monomer whole [ for example, ], preferably it can choose from the range of about 0.1 to 5 mol %.

In addition, it may use together general cyclic ether or general cyclic formal which does not have polymerizable unsaturated bond as a part of comonomer in the case of the above-mentioned polymerization (for example, about 0 to 10 mol % of the whole monomer), and it may obtain plural copolymers.

**[0012]**

Polyacetal (A3b) which has functional group comprised from polymerizable unsaturated bond by terminal of molecular chain makes trioxane or formaldehyde the main monomers in the presence of chain transfer agent which has polymerizable unsaturated bond.

If required, it can obtain by carrying out cationic polymerization or anionic polymerization using general cyclic ether or general cyclic formal similar to the above as comonomers.

Chain transfer agents are those which have

は、重合性不飽和結合、例えば、前記ビニル基、アリル基などのエチレン性不飽和結合や、エチニル基などのアセチレン結合を有していればよく、アリルアルコール、クロトニルアルコール、 $\alpha$ -ビニルエチルアルコールなどのエチレン性不飽和結合を有する連鎖移動剤、プロパルギルアルコールなどのアセチレン結合を有する連鎖移動剤の他、ビニル基、イソプロペニル基又はアリル基などの重合性不飽和結合を有する直鎖状ホルマール化合物（例えば、ジビニルホルマールなど）などが使用できる。

#### 【0013】

連鎖移動剤の使用量は、例えば、モノマー全体の0.001～2.5重量%、好ましくは0.005～1重量%、特に0.01～0.5重量%程度である。さらに、末端に重合性不飽和基を備えた重合性ポリアセタール(A3b)は、ポリアセタールホモ又はコポリマーの末端を、重合性不飽和結合を有するカルボン酸又は酸無水物（例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和結合を有するカルボン酸又はその酸無水物、プロピオール酸などのアセチレン結合を有するカルボン酸など）でエステル化することによっても得ることができる。

polymerizable unsaturated bond, for example, ethylenically unsaturated bonds, such as said vinyl group, and allyl group, and acetylenic linkages, such as ethynyl group, such as chain transfer agent which has ethylenically unsaturated bonds, such as allyl alcohol, crotonyl alcohol, and (alpha)-vinyl ethyl alcohol, other chain transfer agents which have acetylenic linkages, such as propargyl alcohol, linear formal compounds which have polymerizable unsaturated bonds, such as vinyl group, isopropenyl group, or allyl group, (for example, divinyl formal etc.) etc.

#### 【0013】

The amount of chain transfer agent used is, for example, 0.001 to 2.5weight% of the monomer whole, preferably 0.005 to 1 weight%, particularly 0.01 to 0.5 weight%.

Furthermore, it can obtain polymerizable polyacetal (A3b) which equipped terminal with polymerizable unsaturated group also by esterifying terminal of polyacetal homo or copolymer with carboxylic acid or acid anhydrides (for example, carboxylic acid which has acetylenic linkages, such as carboxylic acid which has ethylenically unsaturated bonds, such as (meth)acrylic acid, crotonic acid, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, and itaconic acid, or its acid anhydride, and propiolic acid) which have polymerizable unsaturated bond.

In addition, it can also obtain polymerizable





なお、前記の方法を組み合わせることにより、ポリアセタール鎖の末端および側鎖に重合性不飽和結合を含む官能基を備えた重合性ポリアセタールも得ることができる。また、重合性ポリアセタール(A3)の末端がフリーである場合には、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのカルボン酸とのエステル化などにより重合性ポリアセタール(A3)を安定化させてもよい。

#### [0014]

重合性ポリアセタール(A3)中の重合性不飽和結合の含有量は、例えば、0.001~5モル/kg、好ましくは0.01~2モル/kg程度であり、0.01~1モル/kg程度である場合が多い。

[(A4)重合性化合物]前記ポリアセタール成分に変性基を導入するための重合性化合物(A4)の変性基には、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、アミド基、アミノ基、およびイソシアネート基などが含まれる。なお、アミド基及びアミノ基の窒素原子には、置換基が結合していてもよい。重合性化合物は、1分子中に同種又は異種の変性基を有する多官能性であってもよい。これらの重合性化合物は一種又は二種以上組合せて使用できる。

#### [0015]

polyacetal equipped with functional group which includes polymerizable unsaturated bond in terminal and side chain of polyacetal strand by combining the above-mentioned method.

Moreover, in a certain case, terminal of polymerizable polyacetal (A3) may stabilize polymerizable polyacetal (A3) in a free state according to esterification with carboxylic acid, such as acetic acid, propionic acid, and butyric acid, etc.

#### [0014]

Content of polymerizable unsaturated bond in polymerizable polyacetal (A3) is 0.001 - 5 mol/kg, preferably 0.01 - 2 mol/kg.

It is about 0.01 - 1 mol/kg in many cases.

[(A4) polymerizable compound]

Epoxy group, carboxyl group, acid-anhydride group, hydroxyl group, amide group, amino group, isocyanate group, etc. are contained in modified group of polymerizable compound (A-4) for introducing modified group into said polyacetal component.

In addition, substituent may bond with nitrogen atom of amide group and amino group.

Polymerizable compound has same or different types of modified group in one molecule.

It can use polyfunctional polymerizable compound 1 type or in combination of 2 or more types.

#### [0015]

変性基を有する重合性化合物は、1分子中に少なくとも1つの重合性基を有する必要がある。重合性化合物は複数の重合性基を有していてもよく、流動性を要求される場合は、架橋を抑制し、成形加工性を高めるため、1分子中に1つの重合性基(例えば、エチレン性二重結合、アセチレン結合)、特にエチレン性不飽和結合を有していてもよい。エポキシ基を有する化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、カルコングリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル;グリシジル(メタ)アクリレート、ビニル安息香酸グリシジルエステル、アリル安息香酸グリシジルエステル、ケイ皮酸グリシジルエステル、シンナミリデン酢酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル、エポキシ化ステアリルアルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルなどのグリシジル又はエポキシエステル;エポキシヘキセン、リモネンオキシドなどのエポキシ化された不飽和の鎖状又は環状オレフィンなどが挙げられる。エポキシ基を有する好ましい重合性化合物には、(メタ)アクリロイル基を有するグリシジルエーテル型又はグリシジルエステル型エポキシ化合物が含まれる。さらにグリシジルエーテル型エポキシ基を有する重合性化合物には、アミド結合及びエポキシ基を有する化合物、例えば、下

Polymerizable compound which has modified group needs to have at least 1 polymerizable group in one molecule.

Polymerizable compound controls crosslinking, when it may have two or more polymerizable groups and fluidity is demanded, in order to raise moldability, it may have one polymerizable group (for example, ethylenic double bond, acetylenic linkage), especially ethylenically unsaturated bond in one molecule.

As a compound which has epoxy group, they are glycidyl ethers, such as arylglycidyl ether and chalcone glycidyl ether, for example.;

Glycidyl or epoxy ester, such as glycidyl (meth)acrylate, vinyl benzoic-acid glycidyl ester, allyl benzoic-acid glycidyl ester, cinnamic-acid glycidyl ester, cinnamylidene acetic-acid glycidyl ester, dimer-acid glycidyl ester, and ester with epoxidation stearyl alcohol, acrylic acid, or methacrylic acid;

Chain-like or cyclic olefins of unsaturation by which epoxidation was carried out, such as epoxy hexene and limonene oxide, are mentioned.

Glycidyl-ether type or glycidyl ester-type epoxy compound which has (meth)acryloyl group is contained in desirable polymerizable compound which has epoxy group.

(Furthermore, compound which has amide bond and epoxy group to polymerizable compound which has glycidyl-ether type epoxy group, for example, following formula)

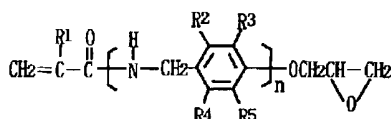
記式

【0016】

【0016】

【化2】

【FORMULA 2】



【0017】

(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基、 $R^2 \sim R^5$  は同一又は異なって水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基を示す。 $n$ は0又は1である)

前記ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれ、アルキル基には、例えば、直鎖状又は分枝鎖状 $C_{1-10}$ アルキル基(好ましくは $C_{1-6}$ アルキル基、特に $C_{1-4}$ アルキル基)が含まれる。アルコキシ基には、例えば、直鎖状又は分枝鎖状 $C_{1-6}$ アルコキシ基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、例えば、 $C_{1-6}$ アルコキシカルボニル基である場合が多い。アシル基には $C_{1-6}$ アシル基、アシルオキシ基には、例えば、アセチルオキシ、プロピ

【0017】

In the Formula,  $R^1$  is hydrogen atom or methyl group,  $R^2 \sim R^5$  is the same or different and shows hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkoxycarbonyl group, acyl group, and acyloxy group.

$n$  is 0 or 1.

Fluorine, chlorine, bromine, and iodine atom are contained in said halogen atom, for example, linear or branched  $C_{1-10}$  alkyl group (preferably  $C_{1-6}$  alkyl group, especially  $C_{1-4}$  alkyl group) is contained in alkyl group.

For example, linear or branched  $C_{1-6}$  alkoxy group is contained in alkoxy group.

As an alkoxycarbonyl group, it is  $C_{1-6}$  alkoxycarbonyl group in many cases, for example.

For example, acetyl oxy, propionyloxy group etc. is contained in acyl group at  $C_{1-6}$  acyl group and acyloxy group.



オニルオキシ基などが含まれる。

**[0018]**

$R^2 \sim R^5$  は同一又は異なって水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基である場合が多い。特に  $R^2 \sim R^5$  は同一又は異なって水素原子又は低級アルキル基である場合が多い。特に好ましい化合物には、 $R^1$  が水素原子又はメチル基、 $R^2 \sim R^5$  がいずれも水素原子である化合物が含まれる。 $n$  が0の化合物には、前記グリシジル(メタ)アクリレートが含まれる。 $n$  が1の化合物の具体例としては、例えば、 $N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニルメチル]$ アクリルアミド、 $N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]$ アクリルアミド、 $N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジエチルベンジル]$ アクリルアミド、 $N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジブチルベンジル]$ アクリルアミドなどの  $N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジアルキルベンジル]$ アクリルアミド、 $N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-2,6-ジメチルベンジル]$ アクリルアミド、 $N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-2,5-ジメチルベンジル]$ アクリルアミド、 $N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-2,3,5,6-テトラメチルベンジル]$ アクリルアミドなどが例示され

**[0018]**

$R^2 - R^5$  is the same or different, and are hydrogen atom, halogen atom, and lower alkyl group in many cases.

Particularly  $R^2 - R^5$  is the same or different, and is hydrogen atom or lower alkyl group in many cases.

Compound where each of  $R^2 - R^5$  is hydrogen atoms or methyl groups, and  $R^1$  is hydrogen atoms is contained in especially preferable compound.

Said glycidyl (meth)acrylate is contained in compound of 0 for  $n$ .

As an example of compound of  $n$  is 1, for example,  $N-[4-(2,3-epoxy propoxy)-3,5-dialkyl benzyl]$  acrylamide, such as  $N-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenylmethyl]$  acrylamide,  $N-[4-(2,3-epoxy propoxy)-3,5-dimethylbenzyl]$  acrylamide,  $N-[4-(2,3-epoxy propoxy)-3,5-diethylbenzyl]$  acrylamide,  $N-[4-(2,3-epoxy propoxy)-3,5-dibutyl benzyl]$  acrylamide etc.,  $N-[4-(2,3-epoxy propoxy)-2,6-dimethylbenzyl]$  acrylamide,  $N-[4-(2,3-epoxy propoxy)-2,5-dimethylbenzyl]$  acrylamide,  $N-[4-(2,3-epoxy propoxy)-2,3,5,6-tetramethyl benzyl]$  acrylamide, etc. are shown.

る。

**【0019】**

カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオール酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸；ケイ皮酸などの芳香族不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸；マレイン酸モノC<sub>1-10</sub>アルキルエステルやこれらに対応するフマル酸モノエステルなどの不飽和ジカルボン酸モノエステルなどが挙げられる。酸無水物基を有する化合物には、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ハイミック酸などが含まれる。ヒドロキシル基を有する化合物としては、例えば、アリルアルコール、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレートなど]が挙げられる。

**【0020】**

アミド基を有する化合物には、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド[N,N-ジメチルアクリルアミドなど]、ビニルスルホンアミド類が含まれ、好ましいアミド基には、非自己縮合性変性基が窒素原子に結合したN-

**[0019]**

As a compound which has carboxyl group, they are aliphatic unsaturated monocarboxylic acids, such as acrylic acid, methacrylic acid, propiolic acid, and crotonic acid, for example.;

Aromatic unsaturated monocarboxylic acids, such as cinnamic acid;

Aliphatic unsaturated dicarboxylic acid, such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, and citraconic acid;

Unsaturated dicarboxylic acid monoesters, such as maleic-acid mono C<sub>1-10</sub> alkylester and fumaric-acid monoester corresponding to these, etc. are mentioned.

Maleic anhydride, itaconic acid anhydride, citraconic acid anhydride, anhydrous himic acid, etc. are contained in compound which has acid-anhydride group.

As compound which has hydroxyl group, for example, such as allyl alcohol, hydroxyalkyl (meth)acrylate [2- hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-propyl (meth)acrylate, and butanediol mono (meth)acrylate, is mentioned.

**[0020]**

To compound which has amide group, for example, (meth)acrylamide, N-substituted (meth)acrylamide [N,N-dimethyl acrylamide] etc., and vinyl sulfonamides are contained.

In desirable amide group, N -substituted- amide group which non-self-condensation property modified group bonded with nitrogen atom is



置換アミド基が含まれる。アミノ基を有する化合物としては、例えば、アリルアミン、ジアリルアミンなどのアリル化合物; 4-ビニルアニリンなどのビニル化合物などが挙げられる。イソシアネート基を有する化合物としては、ビニルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネートなどが挙げられる。重合性化合物の好ましい変性基には、例えば、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基が含まれる。特に、(i) グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基を有するエチレン性重合性化合物や、アミド結合及びエポキシ基を有するエチレン性重合性化合物(前記式で表される化合物など)、(ii) (メタ)アクリル酸などのカルボキシ基を有するエチレン性重合性化合物、(iii) 無水マレイン酸などの酸無水物基を有するエチレン性重合性化合物が好ましい。

**[0021]**

重合性化合物は、室温、大気圧下で液状又は固体状(非ガス状)である場合が多い。これらの重合性化合物のうち、常圧における沸点70℃以上、好ましくは100℃以上(特に120℃以上)の化合物、なかでも常圧で140℃以上の化合物を用いる場合が多い。変性ポリアセタール(A2)において、前記変性基の導入量は、例えば、

contained.

As a compound which has amino group, they are allyl compounds, such as allylamine and diallyl amine, for example.;

Vinyl compounds, such as 4-vinyl aniline, etc. are mentioned.

Vinyl isocyanate, methacryloyl isocyanate, etc. are mentioned as a compound which has isocyanate group.

Epoxy group, carboxyl group, acid-anhydride group, hydroxyl group, amino group, and isocyanate group are contained in desirable modified group of polymerizable compound.

Particularly, (i) Ethylenic polymerizable compound which has epoxy groups, such as glycidyl (meth)acrylate, and ethylenic polymerizable compounds which have amide bond and epoxy group (compound expressed with said Formula), (ii) Ethylenic polymerizable compound which has carboxyl groups, such as (meth)acrylic acid, (iii) Ethylenic polymerizable compound which has acid-anhydride groups, such as maleic anhydride, is desirable.

**[0021]**

Polymerizable compound has liquid or in the shape of a solid (un-gaseous) under room temperature and atmospheric pressure in many cases.

Among these polymerizable compounds, a compound of boiling point at least 70 degrees C, preferably at least 100 degrees C (particularly at least 120 degrees C), is used.

Among them, it uses compound 140 degrees C or more by normal pressure in many cases.

ポリアセタール成分に対して、重合性化合物(A4)換算で、0.1～30重量%、好ましくは0.2～25重量%、さらに好ましくは0.3～20重量%であり、0.2～10重量%程度である場合が多い。変性ポリアセタール(A2)の分子量は、比較的広い範囲でコントロールでき、比較的高分子量にコントロールすることも可能である。特に重合性ポリアセタールは、高分子量の変性ポリアセタールを得るのに有用である。変性ポリアセタールの分子量(重量平均分子量)は、用途に応じて比較的広い範囲、例えば、2,000～500,000程度の範囲から選択でき、2,000～400,000、好ましくは10,000～300,000程度である場合が多い。

**[0022]**

なお、前記変性ポリアセタール(A2)は、必要に応じて酸化防止剤の存在下、ポリアセタール成分と変性基を有する重合性化合物とを、ラジカル発生剤(重合開始剤)の存在下又は非存在下で加熱、特に熔融混合(熔融混練)することにより得ることができる。ラジカル発生剤としては、有機過酸化物などの過酸化物(過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、アルキリデンペルオキシド、過酸化エステルなど)、アゾ化合物(アゾアミド系化合物、アゾニトリル系化合物、ア

In modified polyacetal (A2), for example, to polyacetal component, the amount of introduction of said modified group is polymerizable compound (A-4) conversion, and is 0.1 to 30 weight%, preferably 0.2 to 25 weight%, further preferably 0.3 to 20 weight%.

It is about 0.2 to 10 weight% in many cases.

It can control molecular weight of modified polyacetal (A2) by comparative wide range, and can also control it to comparative high molecular weight.

Particularly polymerizable polyacetal is useful although modified polyacetal of high molecular weight is obtained.

It can choose from comparative wide range, for example, about 2,000 to 500,000 range, according to application, and molecular weight (weight average molecular weight) of modified polyacetal is 2,000-400,000, preferably 10,000 to about 300,000 in many cases.

**[0022]**

In addition, said modified polyacetal (A2) can obtain as required polyacetal component and polymerizable compound which has modified group in the presence of anti oxidant bottom of presence of radical generating agent (polymerization initiator), or by being absent, and heating, especially melt-mixing (melt-kneading).

As a radical generating agent, it can use radical polymerization initiators, such as peroxides (dialkyl peroxide, diacyl peroxide, alkylidene peroxide, ester peroxide, etc.), such as organic peroxide, azo compound (azo amido type compound, azo nitrile type compound, alkyl azo

ルキルアゾ系化合物)、過硫酸塩などのラジカル重合開始剤が使用できる。好ましいラジカル発生剤には、半減期1分に対応する温度が130℃以上、好ましくは150℃以上、さらに好ましくは160℃以上であって、アルキルヒドロペルオキシド、過酸化ジアルキル、過酸化エステル、前記アゾ化合物から選ばれた化合物などが挙げられる。

**【0023】**

変性基を有する重合性化合物の使用量は、ポリアセタール成分100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは0.3～25重量部、さらに好ましくは0.5～20重量部程度であり、1～20重量部程度である場合が多い。ポリアセタール成分に対するラジカル発生剤の割合は、例えば、ポリアセタール成分100重量部に対して3.5重量部以下(例えば、0.01～3.5重量部程度)程度の範囲から選択でき、ポリアセタール成分と重合性化合物との合計量100重量部に対するラジカル発生剤の割合は、2.5重量部以下(例えば、0.01～2.5重量部程度)程度の範囲から選択できる。なお、重合性化合物100重量部に対するラジカル発生剤の割合は、0.1～2.5重量部程度である場合が多い。

compound), and persulfate.

In desirable radical generating agent, the temperature corresponding to a half-life of 1 minute is 130 degrees C or more, preferably 150 degrees C or more, further preferably 160 degrees C or more.

Compound chosen from alkyl hydroperoxide, dialkyl peroxide, ester peroxide, and said azo compound is mentioned.

**[0023]**

The amount of polymerizable compound used which has modified group is 0.1 to 30 weight-parts to 100 weight-parts of polyacetal component, preferably it is 0.3 to 25 weight-parts, further preferably it is about 0.5 to 20 weight-parts.

It is about 1 to 20 weight-parts in many cases.

It can choose ratio of radical generating agent with respect to polyacetal component from range about 3.5 weight-part or less (for example, about 0.01 to 3.5 weight-parts) to 100 weight-parts of polyacetal component, and can choose ratio of radical generating agent with respect to 100 weight-parts of total amounts of polyacetal component and polymerizable compound from range about 2.5 weight-part or less (for example, about 0.01 to 2.5 weight-parts).

In addition, ratio of radical generating agent with respect to polymerizable compound 100 weight-part is about 0.1 to 25 weight-parts in many cases.



## 【0024】

変性ポリアセタール(A2)の調製は、(i)ポリアセタール成分と重合性化合物とラジカル発生剤との三成分を、ポリアセタール成分の熔融状態で混合又は混練したり、(ii)ポリアセタール成分と重合性化合物との共存下で、ラジカル発生剤を添加して、ポリアセタール成分の熔融状態で混合又は混練する方法、(iii)ポリアセタール成分と重合性化合物との均一混合物(好ましくは粉粒状又はペレット状のコンパウンド又は熔融混合物)に、ラジカル発生剤を添加し、ポリアセタール成分の熔融状態で混合又は混練する方法が有用である。このような方法には、例えば、慣用の混合機や混練機(押出し機など)などが使用できる。なお、カルボキシ基、アミド基は、これらの変性基を有する環状エーテルまたは環状ホルマールをトリオキサンと共重合する方法(特開平5-25238号公報)により導入してもよく、アミノ基の導入は、アミノアルデヒドを共重合モノマーとして用いる方法(特公昭43-23467号公報)、ニトロ基を有する環状エーテル又は環状アセタールを共重合モノマーとして用い、還元によりアミノ基を精製させる方法(特公昭47-19425号公報)により行ってもよい。また、ヒドロキシ基の導入は、共重合モノマーを用いヒドロキシ基を有するポリア

## 【0024】

Preparation of modified polyacetal (A2), (i) It mixes or mulls three component of polyacetal component, polymerizable compound, and radical generating agent by molten state of polyacetal component.

(ii) Method to add radical generating agent under coexistence with polyacetal component and polymerizable compound, and mix or mull by molten state of polyacetal component, (iii) The method of adding radical generating agent to homogeneous mixture (preferably compound or molten mixture of in the shape of of a particle or pellet) of polyacetal component and polymerizable compound, and mixing or mulling by molten state of polyacetal component is useful.

It can use usual mixer, usual kneaders, etc. (extruder etc.) for such method, for example.

In addition, carboxyl group and amide group may introduce cyclic ether or cyclic formal which has these modified groups by trioxane and the method (Unexamined-Japanese-Patent No. 5-25238) of copolymerizing, and it may perform introduction of amino group by method (Japanese Patent Publication No. 47-19425) reduction purifies amino group, using cyclic ether or cyclic acetal which has method (Japanese Patent Publication No. 43-23467) of using amino aldehyde as a copolymerizable monomer, and nitro group as a copolymerizable monomer.

Moreover, it may perform introduction of hydroxyl group by method (Unexamined-Japanese-Patent No. 3-21618, 3-21619) of manufacturing polyacetal



セタール共重合体を製造する方法(特開平3-21618号公報、特開平3-21619号公報)により行ってもよい。

copolymer which has hydroxyl group using copolymerizable monomer.

#### 【0025】

[(B1)オレフィン系樹脂]オレフィン系樹脂層(B)のオレフィン系樹脂(B-1)には、未変性樹脂、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、4-メチルペンテン-1、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセンなどの $C_{2-12}$   $\alpha$ -オレフィンの単独又は共重合体(例えば、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体)、 $\alpha$ -オレフィンと共重合性単量体との共重合体(例えば、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体)が含まれる。前記共重合性単量体としては、炭化水素系単量体、例えば、共役ジエン成分(ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなど)、非共役ジエン成分(1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2,5-ノルボナジエンなど)、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(メタクリル酸メチル、アクリル酸エチルなど)、ビニルエステル(酢酸ビニルなど)などが挙げられる。

#### 【0025】

[(B1) olefin resin]

In olefin resin (B-1) of olefin resin layer (B), non-modified resin, for example,  $C_{2-12}$ ( $\alpha$ )-olefin independent or copolymers (for example, random one, block, or graft copolymer), such as ethylene, propylene, butene, 4-methyl pentene -1, hexene, octene, nonene, decene, and dodecene, copolymer of ( $\alpha$ )-olefin and comonomer (for example, random one, block, or graft copolymer) are contained.

As said comonomer, hydrocarbon type monomer (butadiene, isoprene, piperylene, etc.), for example, conjugated-diene component, nonconjugated diene component (1,4-hexadiene, dicyclopentadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, 2,5-norbornadiene, etc.), poly (meth)acrylic esters (methyl methacrylate, ethyl acrylate, etc.), vinyl esters (vinyl acetate etc.), etc. are mentioned.

#### 【0026】

オレフィン系樹脂の具体的としては、例えば、ポリエチレン系重合体(例えば、低密度、中密度又は高密度ポリエチレン、直鎖状低密

#### 【0026】

As olefin resin being detailed, it is polyethylene type polymer, for example (for example, low density, middle density or high density polyethylene, linear low-density polyethylene,

度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-C<sub>4-10</sub> α-オレフィン共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体など)、ポリプロピレン系重合体[例えば、アイソタクチックポリプロピレンなどのポリプロピレンホモポリマー、プロピレンとα-オレフィン(エチレン、ブテン、ヘキセンなど、特に少なくともエチレン)とのランダム共重合体(例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-C<sub>4-10</sub> α-オレフィン共重合体など)、プロピレン-α-オレフィンブロック共重合体(例えば、プロピレン-エチレンブロック共重合体など)など]、ポリ(4-メチルペンテン-1)などが例示できる。これらのオレフィン系樹脂は単独で又は二種以上組合せて使用できる。なお、オレフィン系樹脂の重合度、側鎖や分岐の有無、分岐度、共重合組成割合などは、成形性を損わない限り特に制限されない。

#### 【0027】

好ましいオレフィン系重合体には、エチレン及び/又はプロピレンを主たる構成単位とするエチレン系重合体、プロピレン系重合体が含まれる。

[(B2)変性オレフィン系樹脂]変性オレフィン系樹脂(B2)には、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシ

ethylene propylene rubber, ethylene-C<sub>4-10</sub>(alpha)-olefin copolymer, ethylene-(meth)acrylic acid alkylester copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, etc.), polypropylene type polymer [for example, polypropylene homopolymer, such as isotactic polypropylene, random copolymer of propylene and (alpha)-olefin (particularly at least ethylene, such as ethylene, butene, and hexene) (for example, propylene-ethylene copolymer, propylene-C<sub>4-10</sub>(alpha)-olefin copolymer, etc.), propylene-(alpha)-olefin block copolymer (for example, propylene-ethylene block copolymer etc.) etc.], poly (4-methyl pentene -1) etc. are shown. It can use these olefin resins individually or in combination of 2 or more types.

In addition, polymerization degree of olefin resin, side chain or existence of branch, branching degree, copolymerization composition ratio, etc. are not limited particularly unless fabricability is spoiled.

#### 【0027】

Ethylene polymer and propylene polymer which make ethylene and/or propylene the main structural units are contained in desirable olefinic polymer.

[(B2) modified olefin resin]

Modified olefin resin which has reactive groups, such as hydroxyl group, carboxyl group, acid-anhydride group, sulphonic acid group,

ル基、酸無水物基、スルホン酸基、エポキシ基又はグリシジル基、1級又は2級アミノ基などの反応性基を有する変性オレフィン系樹脂が含まれる。変性オレフィン系樹脂(B2)は、種類の異なる複数の反応性基を有していてもよい。好ましい反応性基は、前記変性ポリアセタールの変性基に対して反応性を有する反応性基である。このような反応性基は、変性ポリアセタールの変性基の種類に応じて、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基又はグリシジル基から選択された少なくとも1つの反応性基(特にカルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基又はグリシジル基から選択された反応性基)である場合が多い。

**[0028]**

前記反応性基は、対応する単量体の共重合、オレフィン系樹脂の変性(例えば、酸化など)などにより導入することができる。変性オレフィン系樹脂(B-1)を構成するオレフィン系樹脂としては、前記オレフィン系樹脂(B1)の項で述べた $\alpha$ -オレフィンの単独又は共重合体(ランダム、ブロック、又はグラフト共重合体)、前記 $\alpha$ -オレフィンと共重合性単量体との共重合体(ランダム、ブロック、又はグラフト共重合体)などが例示でき、前記共重合性単量体としては、前記

epoxy group or glycidyl group, primary, or secondary amino group, is contained in modified-olefin-resin (B2).

Modified-olefin-resin (B2) may have two or more reactive groups from which class differs.

Desirable reactive group is reactive group which has reactivity to modified group of said modified polyacetal.

Such a reactive group is at least 1 reactive group (reactive group particularly chosen from carboxyl group, acid-anhydride group, epoxy group, or glycidyl group) chosen from hydroxyl group, carboxyl group, acid-anhydride group, epoxy group, or glycidyl group according to class of modified group of modified polyacetal in many cases.

**[0028]**

It can introduce said reactive group by copolymerization of corresponding monomer, the denaturation (for example, oxidation etc.) of olefin resin, etc.

As olefin resin which comprises modified-olefin-resin (B-1), ( $\alpha$ )-olefin independent or copolymer (random one, block, or graft copolymer) stated by item of said olefin resin (B1), copolymer of said ( $\alpha$ )-olefin and comonomer (random one, block, or graft copolymer) etc. are shown.

As said comonomer, everything but conjugated-diene component stated by item of said olefin resin (B1), nonconjugated diene



オレフィン系樹脂(B1)の項で述べた共役ジエン成分、非共役ジエン成分、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエステル(酢酸ビニルなど)の他、(メタ)アクリロニトリル、芳香族ビニル単量体(スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-t-ブチルスチレンなど)、ビニルエーテル(ビニルメチルエーテルなど)などが例示できる。

component, and (meth)acrylic-ester vinyl esters (vinyl acetate etc.), (meth)acrylonitrile, aromatic vinyl monomers (styrene, (alpha)methylstyrene, vinyltoluene, p-t-butyl styrene, etc.), vinyl ether (vinylmethyl ether etc.), etc. are shown.

#### [0029]

前記反応性基を導入するための単量体としては、例えば、ヒドロキシル基を有する単量体[例えば、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど]、カルボキシル基又は酸無水物基を有する単量体[例えば、(メタ)アクリル酸、プロピロール酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、ケイ皮酸などの芳香族不飽和モノカルボン酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸、マレイン酸モノエステル(マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなどのマレイン酸モノエステルやこれらに対応するフマル酸モノエステル)などの不飽和ジカルボン酸モノエステルなど]、スルホン酸基を有する単量体[例えば、スチレン

#### [0029]

As monomer for introducing said reactive group, for example, monomer which has hydroxyl group [For example, allyl alcohol, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-propyl (meth)acrylate, etc.], monomer which has carboxyl group or acid-anhydride group [for example, aliphatic unsaturated monocarboxylic acids, such as (meth)acrylic acid, propionic acid, and crotonic acid, aromatic unsaturated monocarboxylic acids, such as cinnamic acid, aliphatic unsaturated dicarboxylic acid, such as maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, and citraconic acid, unsaturated dicarboxylic acid monoesters, such as maleic-acid monoester (maleic-acid monoesters, such as monomethyl maleate, monoethyl maleate, and monobutyl maleate, and fumaric-acid monoester corresponding to these) etc.], monomer which has sulphonic acid group [for example, styrene sulfonic acid] etc., monomer which has epoxy group or glycidyl group [for example, glycidyl (meth)acrylate, arylglycidyl ether, etc.], monomer which has

スルホン酸など]、エポキシ基又はグリシジル基を有する単量体[例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルーエーテルなど]、アミノ基を有する単量体[例えば、ビニルアミン、アリルアミン、アミノスチレンなど]などが例示できる。

amino group [for example, vinyl amine, allylamine, amino styrene, etc.] are shown.

### 【0030】

好ましい変性オレフィン系樹脂(B-1)には、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基又はグリシジル基を有する単量体で変性された変性ポリエチレン系樹脂や変性ポリプロピレン系樹脂、例えば、変性ポリエチレン系樹脂(例えば、低密度、中密度又は高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体など)、変性ポリプロピレン系樹脂(例えば、ポリプロピレンホモポリマー、プロピレンと $\alpha$ -オレフィン(例えば、エチレン、ブテン、ヘキサンなど)とのランダム共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体など)などが例示できる。変性オレフィン系樹脂において、変性基はオレフィン系樹脂の末端又は高分子鎖中の適当な部位に結合していてもよい。

### 【0030】

In desirable modified-olefin-resin (B-1)

Modified polyethylene type resin and modified-polypropylene type resin which modified by monomer which has carboxyl group, acid-anhydride group, epoxy group, or glycidyl group, for example, modified polyethylene type resin (for example, low density, middle density or high density polyethylene, linear low-density polyethylene, ethylene-(meth)acrylic-ester copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, etc.), modified-polypropylene type resin (for example, random copolymer of polypropylene homopolymer, propylene, and (alpha)-olefins (for example, ethylene, butene, hexane, etc.), propylene-(alpha)-olefin block copolymer, etc.) etc., are shown.

In modified olefin resin, it may bond modified group with suitable part in terminal of olefin resin, or polymeric strand.

### 【0031】

前記単量体による変性量は、例

### 【0031】

Modification amount by said monomer is 0.01 to

えば、オレフィン系樹脂に対して、0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%程度である。変性オレフィン系樹脂の平均分子量は特に限定されず、例えば、平均分子量5000～100000程度、特に5000～50000程度であつてもよい。

[(C) 接着層] (C) 接着層を構成するポリマーは、ポリアセタール樹脂 (A1) と変性ポリアセタール (A2) とで構成されたポリアセタール樹脂層 (A) と、前記オレフィン系樹脂 (B1) で構成されたオレフィン系樹脂層 (B) とを高い密着力で接着可能である限り特に制限されず、例えば、オレフィン系重合体 (エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などのエチレン系重合体など)、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂などであつてもよい。好ましい (C) 接着層は、積層体の生産性を高めるため溶融押出し又は溶融ブロー成形可能であるポリマー、特に前記変性オレフィン系樹脂 (B2) で構成できる。接着層中の変性オレフィン系樹脂の含有量は、例えば、50～100重量%、好ましくは75～100重量%程度である。

10 weight% to olefin resin, preferably 0.1 to 5 weight%.

It is not limited, for example, particularly mean molecular weight of modified olefin resin is about 5000 to 100000 mean molecular weight, particularly 5000 to about 50000.

#### [(C) adhesive layer]

Polymer which comprises (C) adhesive layer may not be limited particularly as long as polyacetal resin-layer (A) which comprised polyacetal resin (A1) and modified polyacetal (A2), and olefin resin layer (B) which comprised said olefin resin (B1) can be attached by high adhesive force, for example, olefinic-polymers (ethylene polymer, such as ethylene-vinyl acetate copolymer and ethylene-ethyl acrylate copolymer etc.), acrylic resin, and polyester type resin, urethane type resin, etc. are sufficient as it.

Since desirable (C) adhesive layer raises productivity of laminated body, it can consist of polymer which can carry out melted extrusion or melted blow molding, especially said modified-olefin-resin (B2).

Content of modified olefin resin in adhesive layer is 50 to 100 weight%, preferably 75 to 100 weight%.

#### [0032]

[積層体] 本発明の積層体 (積層成形品) は、前記接着層 (C) を介して又は介することなく、前記ポリ

#### [0032]

[Laminated body]

It has structure where polyacetal resin-layer (A) which comprised said polyacetal resin (A1)



アセタール樹脂 (A1) で構成されたポリアセタール樹脂層 (A) とオレフィン系樹脂 (B1) で構成されたオレフィン系樹脂層 (B) とが積層された構造を有する。そして、前記ポリアセタール樹脂層 (A) とオレフィン系樹脂層 (B) との接着強度を向上させるため、ポリアセタール樹脂層 (A) に前記変性ポリアセタール (A2) を含有させ、オレフィン系樹脂層 (B) 及び接着層 (C) の少くともいずれか一方の層に変性オレフィン系樹脂 (B2) を含有させている。すなわち、変性ポリアセタール (A2) と変性オレフィン系樹脂 (B2) とを前記積層体の層構造と関連付けて組み合わせることにより、ポリアセタール樹脂層 (A) とオレフィン系樹脂層 (B) とを高い密着力で接合するのに有用である。変性ポリオレフィン系樹脂 (B2) はオレフィン系樹脂層 (B) 又は接着層 (C) の一方に含有させてもよく、双方の層に含有させてもよい。

**[0033]**

特に変性ポリアセタール (A2) と、オレフィン系樹脂層 (B) 及び／又は接着層 (C) に含有される変性オレフィン系樹脂 (B2) は、下記の組み合わせで構成するのが有利である。

(1) エポキシ基、又はアミド結合及びエポキシ基を有する変性ポリアセタールと、酸無水物基又はカル

through laminated body (molded laminate) of this invention through said adhesive-layer (C), and olefin resin layer (B) which comprised olefin resin (B1) were laminated.

And in order to improve adhesive strength of said polyacetal resin-layer (A) and olefin resin layer (B), it lets polyacetal resin-layer (A) contain said modified polyacetal (A2).

It is letting one of layers contain modified-olefin-resin (B2) as there are little olefin resin layer (B) and adhesive-layer (C).

That is, by relating modified polyacetal (A2) and modified-olefin-resin (B2) with layer structure of said laminated body, and combining them, although polyacetal resin-layer (A) and olefin resin layer (B) are joined by high adhesive force, it is useful.

It may let either olefin resin layer (B) or adhesive-layer (C) contain modified-polyolefin type resin (B2), and may let both layers contain it.

**[0033]**

As for particularly modified-olefin-resin (B2) that it contains in modified polyacetal (A2), and olefin resin layer (B) and/or adhesive-layer (C), comprising from following combination is advantageous.

(1) Combination of modified polyacetal which has epoxy group or amide bond, and epoxy group, and modified olefin resin which has acid-anhydride group or carboxyl group



ボキシル基を有する変性オレフィン系樹脂との組み合わせ

(2)カルボキシ基、又は酸無水物基を有する変性ポリアセタールと、エポキシ基を有する変性オレフィン系樹脂との組み合わせ。ポリアセタール樹脂層(A)において変性ポリアセタール(A2)の割合は、ポリアセタール樹脂(A1) 100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~40重量部程度である。

#### [0034]

オレフィン系樹脂層(B)は必ずしも変性オレフィン系樹脂(B2)を含有する必要はなく、オレフィン系樹脂層(B)において変性オレフィン系樹脂(B2)の割合は、オレフィン系樹脂(B1) 100重量部に対して、0~100重量部、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~30重量部程度である。さらに接着層(C)において変性オレフィン系樹脂(B2)の割合は、接着層全体の50~100重量%、好ましくは70~100重量%、さらに好ましくは80~100重量%程度である。積層体の各層の厚みは特に制限されず用途に応じて選択できる。ポリアセタール樹脂層(A)およびオレフィン系樹脂層(B)の厚みは、それぞれ、積層体全体の厚みの20~80%、好ましくは30~70%(特に40~60%)程度であ

(2) Put together as modified polyacetal which has carboxyl group or acid-anhydride group, and modified olefin resin which has epoxy group.

In polyacetal resin-layer (A), ratio of modified polyacetal (A2) is 1 to 100 weight-parts to 100 weight-parts of polyacetal resin (A1), preferably it is 5 to 50 weight-parts, further preferably it is about 10 to 40 weight-parts.

#### [0034]

Olefin resin layer (B) does not necessarily need to contain modified-olefin-resin (B2), and, in olefin resin layer (B), ratio of modified-olefin-resin (B2) is 0 to 100 weight-parts to 100 weight-parts of olefin resin (B1), preferably 5 to 50 weight-parts, further preferably 10 to 30 weight-parts.

Furthermore, in adhesive-layer (C), ratio of modified-olefin-resin (B2) is 50 to 100weight% of the whole adhesive layer, preferably 70 to 100 weight%, further preferably 80 to 100 weight%.

Thickness in particular of each layer of laminated body is not limited, but it can choose it according to application.

Thickness of polyacetal resin-layer (A) and olefin resin layer (B) is respectively 20 to 80% of thickness of the whole laminated body, preferably it is 30 to 70% (particularly 40 to 60%) degree.

Thickness of adhesive-layer (C) is 1 to 30% of

り、接着層(C)の厚みは、積層体全体の厚みの1~30%、好ましくは5~20%程度であつてもよい。

thickness of the whole laminated body, preferably about 5 to 20% is sufficient.

**[0035]**

[積層体の製造方法]前記積層体は、(i)接着層を用いることなく、変性ポリアセタールを含むポリアセタール樹脂層と、変性オレフィン系樹脂を含むオレフィン系樹脂層とを積層する方法、(ii)変性オレフィン系樹脂で構成された接着層を介して、変性ポリアセタールを含むポリアセタール樹脂層と、変性オレフィン系樹脂を含まないオレフィン系樹脂層とを積層する方法、(iii)変性オレフィン系樹脂で構成された接着層を介して、変性ポリアセタールを含むポリアセタール樹脂層と、変性オレフィン系樹脂を含むオレフィン系樹脂層とを積層する方法などにより製造できる。前記ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層との積層は、熱ラミネートの他、変性オレフィン系樹脂を含む組成物をドライラミネート接着剤又はホットメルト接着剤として用いる慣用のドライラミネート方法で行うことができる。

**[0035]**

[Manufacturing method of laminated body]

Said laminated body, (i) Method to laminate polyacetal resin layer containing modified polyacetal, and olefin resin layer containing modified olefin resin, without using adhesive layer, (ii) Method to laminate polyacetal resin layer containing modified polyacetal, and olefin resin layer which does not contain modified olefin resin through adhesive layer which comprised modified olefin resins, (iii) It can manufacture by the method of laminating polyacetal resin layer containing modified polyacetal, and olefin resin layer containing modified olefin resin through adhesive layer which comprised modified olefin resins etc.

It can perform laminate with said polyacetal resin layer and olefin resin layer by the usual dry-laminate method using composition containing modified olefin resin besides hot lamination as dry-laminate adhesive or a hot-melt-adhesive agent.

**[0036]**

好ましい方法では、前記変性ポリアセタールを含むポリアセタール樹脂組成物と、変性オレフィン系樹脂を含んでいてもよいオレフィン系樹脂組成物とを、所望ならば

**[0036]**

Adhesive composition which contains modified olefin resin by desirable method if desired in polyacetal resin composite containing said modified polyacetal, and olefin resin composition which may contain modified olefin

変性オレフィン系樹脂を含む接着組成物とともに、熔融押出し成形又はブロー成形し、積層することにより積層体を得られる。熔融押出し成形又は熔融ブロー成形において、ポリアセタール樹脂組成物とオレフィン系樹脂組成物と所望ならば接着組成物は押出し機により熔融可塑化され、各熔融組成物は、ダイ内で合流して押出され、積層構造(例えば、二層又は三層構造)の積層体を得られる。押出し温度は、例えば、170～250℃程度の範囲であって、ドローダウンが生じない温度範囲から適当に選択できる。なお、押出し成形においては、シート状又はフィルム状の成形体を得る場合が多く、ブロー成形においては、サーキュラーダイからパリソンを押出した後、必要に応じてパリソンを金型で挟み気体を吹き込むことにより、容器状成形体や筒状成形体などを得ることができ、この筒状成形体を切り開くことによりシート状又はフィルム状の成形体を得ることができる。なお、押出し成形やブロー成形により生成したフィルムやシートは必要に応じて一軸又は二軸延伸してもよい。

**[0037]**

なお、前記積層体は、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが直接又は接着剤を介して積層された二層又は三層構造を有

resin, are melt extrusion molded or blow molded.

Laminated body is obtained by laminating.

In melted extrusion molding or melted blow molding, with polyacetal resin composite and olefin resin composition, if desired, melted plasticization of the adhesive composition will be carried out by extruder, within die, each melted composition joins and is extruded, laminated body of laminate structure (for example, two layers or triple-layer structure) is obtained.

Range of extrusion temperature is about 170 - 250 degrees C.

It can choose from temperature range which draw down does not produce suitably.

In addition, in extrusion molding, it acquires sheet-like or film-like compact in many cases, and in blow molding, after extruding parison from circular die, by sandwiching parison with metallic mould as required, and blowing gas, it can acquire vessel-like compact, cylindrical compact, etc. and can acquire sheet-like or film-like compact by cutting open this cylindrical compact.

In addition, film and sheet which were formed by extrusion molding or blow molding monoaxial or biaxial orientation are performed as required.

**[0037]**

In addition, said laminated body may laminate other layers (for example, slippery layer, antistatic layer, adhesive layer, etc.) in polyacetal resin layer and/or olefin resin layer

していればよく、積層体の用途に応じて、さらに他の層（例えば、滑性層、帯電防止層、接着層など）をポリアセタール樹脂層及び／又はオレフィン系樹脂層に積層してもよい。積層体は、各層を積層した後、加熱処理することによりポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層との密着強度をさらに向上させることができる。熱処理温度は、例えば、30℃以上であって積層体を構成する少くとも1つの層の融点又は軟化点未満の温度で行うことができ、積層体を構成する層の材料に応じて、例えば、40～140℃、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～120℃程度範囲から選択できる。熱処理時間は、熱処理温度に応じて、例えば、10分～48時間、好ましくは30分～24時間程度の範囲から選択できる。

**[0038]**

なお、前記ポリアセタール樹脂層、オレフィン系樹脂層、接着層を構成する成分には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定化剤、安定剤（アミジン化合物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物、有機又は無機塩類など）、耐候（光）性安定剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、着色剤などの添加剤を添加してもよい。変性ポリアセタールの安定性を高め

further according to application of laminated body that what is sufficient is just to have two layers or triple-layer structure where polyacetal resin layer and olefin resin layer were laminated through direct or adhesive.

Laminated body can improve further adhesion intensity of polyacetal resin layer and olefin resin layer by heat-processing, after laminating each layer.

It can carry out at temperature of melting point of at least one layer which is 30 degrees C or more and comprises laminated body, or under softening point, and it responds to material of layer which comprises laminated body, for example, heat processing temperature is 40 - 140 degrees C, preferably 50 - 120 degrees C, further preferably 60 - 120 degrees C range.

Heat processing time embraces heat processing temperature, for example, is 10 minute-48 hours, preferably it can choose from the range of about 30 minute-24 hour.

**[0038]**

In addition, it may add additive agents, such as stabilizers, such as anti oxidant and ultraviolet absorber, stabilizers (oxide of amidine compound, alkali metal, or alkaline-earth metal, hydroxide, organic, or inorganic salt), weatherproofing (light) property stabilizer, plasticizer, antistatic agent, lubricating agent, flame retardant, and colorant, to component which comprises said polyacetal resin layer, olefin resin layer, and adhesive layer as required.

In order to raise the stability of modified

るためには、例えば、ヒンダードフェノール類(フェノール系酸化防止剤)、ヒンダードアミン類(アミン系酸化防止剤)、その他の化合物(イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤など)などの酸化防止剤の使用が有利である。本発明の積層体は、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが積層されているので、種々の用途、例えば、容器、印刷や塗装が施される成形体(例えば、多層パイプやチューブなど)などに利用できる。

【0039】

## 【発明の効果】

本発明では、変性ポリアセタールと変性オレフィン系樹脂とを組み合わせることにより、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを高い密着性で積層できる。また、ポリアセタール樹脂の優れた特性(例えば、機械的強度、摺動性、耐熱性、耐薬品性、成形性、電気的特性など)をオレフィン系樹脂層に有効に付与できる。さらに、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層との積層により積層体は、成形加工性が高い。本発明の方法では、前記の如き優れた特性を有する積層体を、押出し成形や押出しブロー成形などの簡単な積層方法で効率よく製造することができる。

polyacetal, activity of antioxidant (sulfur type antioxidant, phosphorus type antioxidant, etc.), such as for example, hindered phenols (phenolic antioxidant), hindered amines (amine type antioxidant), and other compound, is advantageous.

As for laminated body of this invention, polyacetal resin layer and olefin resin layer are laminated.

Therefore, it can utilize for various application, for example, vessel, compacts (for example, multilayer pipe, tube, etc.) with which printing and coating are given.

【0039】

## 【ADVANTAGE OF THE INVENTION】

In this invention, it can laminate polyacetal resin layer and olefin resin layer by high adhesiveness by combining modified polyacetal and modified olefin resin.

Moreover, it can provide effectively properties (for example, mechanical strength, slidability, heat resistance, chemical-resistance, fabricability, electrical characteristics, etc.) which were excellent in polyacetal resin in olefin resin layer.

Furthermore, moldability of laminated body is high by laminate with polyacetal resin layer and olefin resin layer.

By the method of this invention, it can manufacture efficiently laminated body which has the above outstanding properties by the easy laminate method, such as extrusion molding and extrusion blow molding.

[0040]

## 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

## 調製例1(変性ポリアセタールA2-1の調製)

ポリアセタール樹脂[ポリプラスチックス(株)製、商品名ジュラコンM25、メルトフローレート2.5g/10分(190℃, 2.16kg)]95重量部、および重合性化合物[N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミド(鐘淵化学工業(株)製、商品名 AXE)5重量部をドライブレンドした後、二軸押出機により190℃の温度で約2分間熔融混練し、ペレットを得た。得られたペレットとラジカル発生剤[ $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日本油脂(株)製、商品名パーブチルP)]0.1重量部(ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.11重量部)とをドライブレンドした後、二軸押出機により190℃の温度で約2分間熔融混練し、変性ポリアセタール(A2-1)のペレットを得た。

[0041]

なお、下記の方法で測定したところ、重合性化合物による変性量は

[0040]

## [EXAMPLES]

Below, based on Example, it demonstrates this invention in detail.

This invention is not limited by these Examples.

## Preparation example 1

## (Preparation of modified polyacetal A2 -1)

Polyacetal resin [Polyplastics make, brand-name Duracon M25, and melt flow rate of 2.5 g/10min. (190-degree-C, 2.16kg)] 95 weight-part, and polymerizable compound [N-[4-(2,3- epoxy propoxy) -3,5- dimethylbenzyl] acrylamide (Kaneka Corp. make, brand name AXE)5 weight-part)

After carrying out dry blend of these, it melt-kneaded for about 2 minutes at temperature of 190 degrees C with twin-screw extruder, and obtained pellet.

After carrying out dry blend of obtained pellet and the radical generating-agent [(alpha), (alpha)']-bis (t- butylperoxy- m- isopropyl) benzene (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, brand-name per butyl P)] 0.1 weight-part (0.11 weight-parts to 100 weight-parts of polyacetal resin), it melt-kneads for about 2 minutes at temperature of 190 degrees C with twin-screw extruder, it obtained pellet of modified polyacetal (A2 -1).

[0041]

In addition, when measured by the following method, modification amount with

1. 9重量%であった。すなわち、ポリアセタール成分に結合しなかった重合性化合物を除去するため、変性ポリアセタールを再沈法により精製し、プロトンNMRにより、ポリアセタール成分へ導入された重合性化合物を定量し、ポリアセタール成分に対する割合として、重量%で表示した。なお、再沈は、変性ポリアセタール150mgとヘキサフルオロイソプロパノール4mlとの溶液を、再沈用溶媒(アセトン)中に滴下し、析出したポリマーを濾過により生成回収した。この操作を3回以上繰り返すことにより、変性ポリアセタールを精製した。

**調製例2(変性ポリアセタールA2-2の調製)**

調製例1のポリアセタール樹脂90重量部、調製例1の重合性化合物10重量部を用いる以外、調製例1と同様にして変性ポリアセタール(A2-2)を得た。重合性化合物による変性量は3.3重量%であった。

**[0042]**

**調製例3(変性ポリアセタールA2-3の調製)**

調製例1のポリアセタール樹脂95重量部、及び重合性化合物[グリシジルメタクリレート(東京化成工業(株))]5重量部を用いる以外、調製例1と同様にして変性ポリアセタール(A2-3)を得た。重合性化

polymerizable compound was 1.9 weight%.

That is, in order to remove polymerizable compound which was not bonded with polyacetal component, it purifies modified polyacetal by the reprecipitating method, it assays polymerizable compound introduced by Proton NMR to polyacetal component, as ratio with respect to polyacetal component, it displayed with weight%.

In addition, reprecipitation adds dropwise solution (150 mg of modified polyacetals, and hexafluoro isopropanol 4 ml) into solvent for reprecipitation (acetone), it carried out formation recovery of the precipitated polymer by filtration. By repeating this operation 3 times or more, it purified modified polyacetal.

**Preparation example 2**

**(Preparation of modified polyacetal A2 -2)**

It obtained modified polyacetal (A2 -2) like preparation example 1 except using 90 weight-parts of polyacetal resin of preparation example 1, and polymerizable compound 10 weight parts of preparation example 1.

Modification amount with polymerizable compound was 3.3 weight%.

**[0042]**

**Preparation example 3**

**(Preparation of modified polyacetal A2 -3)**

It obtained modified polyacetal (A2 -3) like preparation example 1 except using 95 weight-parts of polyacetal resin of preparation example 1, and polymerizable compound [glycidyl methacrylate (Tokyo-Chemical-Industry)] 5 weight-part.

合物による変性量は1.5重量%であった。なお、再沈による精製に際して、再沈用溶媒としてクロロホルムを用いた。

調製例4(変性ポリアセタールを含有するポリアセタール樹脂の調製)

ポリアセタール樹脂[ポリプラスチックス(株)製、商品名ジュラコンU10-01、メルトフローレート1.0g/10分(190℃, 2.16kg)]と、前記調製例1~3で得られた変性ポリアセタール(A2-1)~(A2-3)とを表1に示す割合で混合し、30mmの二軸押出し機を用い、設定温度190℃、スクリー回転数100rpmで溶融混練し、ペレット化した。このペレットは80℃で2時間以上乾燥した。

#### [0043]

実施例1~5

調製例4で得られたペレット(変性ポリアセタール(A2-1)~(A2-3)を含有するポリアセタール樹脂)と、変性ポリエチレン(無水マレイン酸変性ポリエチレン、三菱化学(株)製、モディックF2500K)と、高密度ポリエチレン(出光石油(株)製、HDPE530B)とを押出し成形機(東洋精器(株)製、ラボプラストミル)に供給し、温度190℃でTダイから押出すことにより、変性ポリエチレンを接着層とする積層シートを作製した。なお、積層シートの各層の厚みは、ポリア

Modification amount with polymerizable compound was 1.5 weight%.

In addition, it used chloroform as solvent for reprecipitation at the time of purification by reprecipitation.

Preparation example 4

(Preparation of polyacetal resin containing modified polyacetal)

It mixes polyacetal resin [Polyplastics make, brand-name Duracon U10-01, and melt flow rate of 1.0 g/10min. (190 degrees C, 2.16kg)], and modified polyacetal (A2 -1) - (A2 -3) obtained by said preparation example 1-3 at ratio shown in Table 1, it melt-kneaded and pelletized with fixed temperature of 190 degrees C, and screw speed of 100 rpm using 30 mm biaxial extruder.

It dried this pellet at 80 degrees C for 2 hours or more.

#### [0043]

Example 1-5

Pellet obtained by preparation example 4 (polyacetal resin containing modified polyacetal (A2 -1) - (A2 -3)), modified polyethylene (maleic anhydride modified polyethylene, product made from Mitsubishi Chemical, Modic F2500K), high density polyethylene (product made from IDEMITSU Petroleum, HDPE530B)

It extrudes these and supplies forming machine (product made from Toyo Seiki, Lab-plast mill), by extruding from T die at temperature of 190 degrees C, it produced laminate sheet which makes modified polyethylene adhesive layer.

In addition, thickness of each layer of laminate sheet was 0.3 mm of polyacetal resin layers, 0.1



セタール樹脂層0.3mm, 接着層0.1mm, ポリエチレン層0.3mmであった。

**【比較例1】**

調製例4で得られたペレット(変性ポリアセタールを含有するポリアセタール樹脂)に代えて、変性ポリアセタールを含まないポリアセタール樹脂を用いる以外、実施例1と同様にして変性ポリエチレンを接着層とする積層シートを作製した。

**[COMPARATIVE EXAMPLE 1]**

It replaced with pellet (polyacetal resin containing modified polyacetal) obtained by preparation example 4, and produced laminate sheet which makes modified polyethylene adhesive layer like Example 1 except using polyacetal resin which does not contain modified polyacetal.

**【0044】**

そして、実施例1～5および比較例1の積層シートから、長さ150mm、幅15mmの短冊状試験片を切りだし、T型剥離により、ポリアセタール樹脂層とポリエチレン層との接着強度を剥離速度300mm/分で測定した。また、実施例2および比較例1で得られた積層シートを120℃の送風乾燥機内に60分間放置することによりアニーリング処理した後、室温に冷却し、上記と同様にして接着強度を測定した。結果を表1に示す。

**[0044]**

And from laminate sheet of Example 1-5 and Comparative Example 1, it started length 150 mm and strip specimen with a width of 15 mm, and measured adhesive strength of polyacetal resin layer and polyethylene layer by 300 mm/min of peeling speed by T type peeling.

Moreover, after carrying out annealing treatment by leaving laminate sheet obtained in Example 2 and Comparative Example 1 for 60 minutes in 120-degree. C ventilation drying machine, it cools to room temperature, it measured adhesive strength in the same manner as above.

Result is shown in Table 1.

**【0045】****[0045]****【表1】****[TABLE 1]**

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
ポリアセタール樹脂	100	100	100	100	100	100
変性ポリアセタール (A2-1)	10	50	100			
変性ポリアセタール (A2-2)				50		
変性ポリアセタール (A2-3)					30	
接着強度 (N/15mm)	25	30	33	31	27	22
アニーリング処理後の 接着強度 (N/15mm)	—	48	—	—	—	23

Examples 1-5 comparative 1

Polyacetal resin

Modified polyacetal (A2-1)

Modified polyacetal (A2-2)

Modified polyacetal (A2-3)

Adhesion strength

Adhesion strength after annealing treatment

## 【0046】

表1に示されるように、比較例に比べて実施例の積層シートは、ポリアセタール樹脂層とポリエチレン層との接着強度が大きい。特に、実施例の積層シートでは、アニーリング処理により接着強度が大きく改善される。

## 【0046】

As shown in Table 1, compared with Comparative Example, laminate sheet of Example has large adhesive strength of polyacetal resin layer and polyethylene layer. Particularly, in laminate sheet of Example, adhesive strength is greatly improved by annealing treatment.



## 実施例6～8

前記調製例4で得られたペレット(変性ポリアセタール(A2-1)を含有するポリアセタール樹脂)と、変性ポリエチレン(無水マレイン酸変性ポリエチレン, 三菱化学(株)製, モディックF2500K)と、高密度ポリエチレン(出光石油(株)製, HDPE530B)とを、3種3層のブロー成形機((株)プラコー製, 3-XY3層3次元ブロー成形機)に供給し、樹脂温度200～220℃で3種3層のパリソン(直径40 mm, 肉厚2.5 mm)をサーキュラーダイから押し出し、型締め(型温60～80℃)と同時に吹込み圧6 kg/cm<sup>2</sup>で空気を吹き込み、円筒状の3種3層の容器(内容量500 ml)をブロー成形により作製した。なお、容器の各層の厚みは、高密度ポリエチレン層0.8 mm, 変性ポリエチレン層(接着層)0.2 mm、ポリアセタール樹脂層0.4 mmであった。

## 【0047】

## 比較例2

調製例4で得られたペレット(変性ポリアセタールを含有するポリアセタール樹脂)に代えて、変性ポリアセタールを含まないポリアセタール樹脂を用いる以外、実施例5と同様にして変性ポリエチレンを接着層とする容器を作製した。そして、ブロー成形により得られた

## Example 6-8

It supplies pellet (polyacetal resin containing modified polyacetal (A2 -1)) obtained by said preparation example 4, modified polyethylene (maleic anhydride modified polyethylene, product made from Mitsubishi Chemical, Modic F2500K), and high density polyethylene (product made from IDEMITSU Petroleum, HDPE530B) to three-sort blow molding machine of three layers (Placo Make, three-layer 3-dimensional blow molding machine of 3-XY)), it extrudes three-sort parison of three layers (diameter 40 mm, thickness of 2.5 mm) from circular die at 200 - 220 degrees C of resin temperatures, it blew in simultaneously with clamping (60 - 80 degrees C of molding temperatures), and produced blow-in, and three-sort vessel of three layers of cylindrical shape (500 ml of net weight) for air by blow molding by pressure 6 kg/cm<sup>2</sup>.

In addition, thickness of each layer of vessel was 0.8 mm of high-density-polyethylene layers, 0.2 mm (adhesive layer) of modified polyethylene layers, and 0.4 mm of polyacetal resin layers.

## 【0047】

## Comparative Example 2

It replaced with pellet (polyacetal resin containing modified polyacetal) obtained by preparation example 4, and produced vessel which makes modified polyethylene adhesive layer like Example 5 except using polyacetal resin which does not contain modified polyacetal.

And from cylindrical container with an average

平均肉厚1.5mmの円筒状容器から、長さ150mm、幅15mmの短冊状試験片を切りだし、T型剥離により、ポリアセタール樹脂層とポリエチレン層との接着強度を剥離速度300mm/分で測定した。結果を表2に示す。

thickness of 1.5 mm obtained by blow molding, it started length 150 mm and strip specimen with a width of 15 mm, and measured adhesive strength of polyacetal resin layer and polyethylene layer by 300 mm/min of peeling speed by T type peeling.

Result is shown in Table 2.

【0048】

【0048】

【表2】

【TABLE 2】

表 2

	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2
ポリアセタール樹脂	100	100	100	100
難溶アセタール (A2-1)	10	50	100	
接着強度 (N/15mm)	42	45	46	29

Examples 6-8 comparative 2

Polyacetal resin

Modified polyacetal (A2-1)

Adhesive strength

【0049】

表2に示されるように、比較例に比べて実施例で得られた容器は、ポリアセタール樹脂層とポリエチレン層との接着強度が大きい。

【0049】

As shown in Table 2, vessel obtained in the Example compared with Comparative Example has large adhesive strength of polyacetal resin layer and polyethylene layer.

## **THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:      ["THOMSONDERWENT.COM"](http://THOMSONDERWENT.COM) (English)  
   ["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

**AMENDED CLAIM SET:**

1. (currently amended) A thermoplastic resin integrated structure, which comprises:

a structural member (A) molded from a resin composition (a) comprising 5-80% by weight of polyacetal resin (a-1) and 20-95% by weight of at least one resin (a-2) selected from the group consisting of polyolefin resin, olefinic elastomer and hydrogenated butadienic elastomer;

a structural member (B) molded from thermoplastic resin (b); and

a structural member (C) ~~molded from~~ consisting essentially of polyacetal resin (c), and

includes at least one structure of structural member (C) – structural member (A) – structural member (B) as integrated together in this order,

wherein the structural member (A) and the structural member (B) are integrated together by welding.

2. (cancelled)

3. (previously presented) A thermoplastic resin integrated structure according to claim 1, wherein the structural member (A) is a laminate composed of at least two layers each molded from the resin compositions (a), which are different from each other in the composition.

4. (currently amended) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 3, wherein content of polyacetal resin (a-1) in the element layer in contact with the structural member (C) is larger than that of polyacetal resin (a-1) in the element layer in contact with the structural member (B).

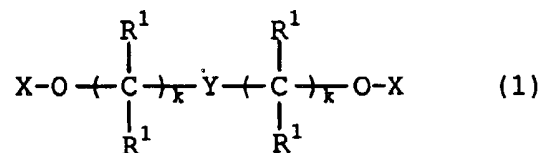
5. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the polyacetal resin (a-1) is a polyacetal copolymer having hydroxyalkyl groups at the molecule terminals and a hydroxyalkyl group terminal concentration of not less than  $5 \times 10^{-5}$  mole per mole of oxymethylene units.

6. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the polyacetal resin (a-1) comprises a polyacetal copolymer obtained by using water or an aliphatic alcohol having not more than 10 carbon atoms as a chain transfer agent, or together with formal, if required.

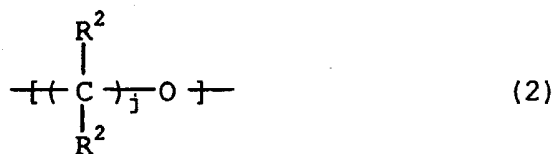
7. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, the polyacetal resin (a-1) comprises a polyacetal block copolymer obtained by copolymerizing cyclic acetal with cyclic ether and/or cyclic

formal, using a polymer having at least one hydroxyl group and a molecular weight of 500-10,000 as a chain transfer agent.

8. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to any one of Claims 1-7, wherein the polyacetal resin (a-1) comprises a polyacetal block copolymer having a number average molecular weight of 10,000-500,000, which comprises polyacetal segments (X) and a hydrogenated polybutadiene segment (Y) having a number average molecular weight of 500-10,000, hydroxyalkylated at both ends, represented by the following formula (1):



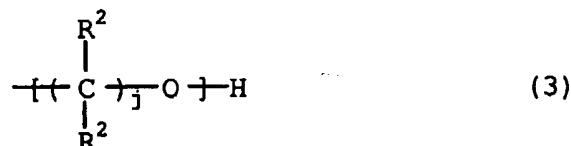
[where X comprises 95-99.9 mol.% of oxymethylene units and 0.1-5 mol.% of oxyalkylene units represented by the following formula (2):



(where R<sup>2</sup> is independently selected from the group consisting of hydrogen, an alkyl group, a substituted alkyl group, an aryl group and a substituted aryl group and j is an integer selected from 2 to 6), and the terminal groups



are polyacetal copolymer residues having a structure represented by the following formula (3):



(where  $\text{R}^2$  and  $j$  have the same meanings as defined above), Y is a hydrogenated polybutadiene containing 70-98 mol.% of 1,2 bonds and 2-30 mol.% of 1,4 bonds and having an iodine value of not more than 20g- $\text{I}_2$ /100g,  $\text{R}^1$  is independently selected from the group consisting of hydrogen, an alkyl group, a substituted alkyl group, an aryl group and a substituted aryl group and  $k$  is an integer selected from 2 to 6, where two  $k$ s may be the same or different from each other].

9. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the resin (a-2) is at least one resin selected from the group consisting of polyethylene homopolymer, polyethylene copolymer, block copolymer containing ethylene as the main component and ionomer.

10. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the resin (a-2) is a modified  $\alpha$ -olefinic polymer.

11. (previously presented) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the resin (a-2) is a resin composition comprising:

at least one resin selected from the group consisting of polyethylene homopolymer, polyethylene copolymer, block copolymer containing ethylene as the main component and ionomer; and

at least one resin selected from the group consisting of modified  $\alpha$ -olefinic polymers.

12. (previously presented) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 8, wherein the resin (a-2) is a resin composition comprising:

at least one resin selected from the group consisting of polyethylene homopolymer, polyethylene copolymer, block copolymer containing ethylene as the main component and ionomer; and

at least one resin selected from the group consisting of modified  $\alpha$ -olefinic polymers.

13. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the thermoplastic resin (b) is a polyolefin resin.

14. (currently amended) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the thermoplastic resin (b) is a resin selected from the group consisting of polyethylene homopolymer, polyethylene copolymer, block copolymer containing ethylene as the main component, ~~ionomer~~ ionomer and mixtures of at least two thereof.

15. (currently amended) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 8, wherein the thermoplastic resin (b) is a resin selected from the group consisting of polyethylene homopolymer, polyethylene copolymer, block copolymer containing ethylene as the main component, ~~ionomer~~ ionomer and mixtures of at least two thereof.

16. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the thermoplastic resin (b) is a modified  $\alpha$ -olefinic polymer.

17. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the thermoplastic resin (b) is a polyacetal resin.

18. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the thermoplastic resin (b) is a polyamide resin.

19. (cancelled)

20. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 8, wherein the structural member (A) and the structural member (B) are integrated together by welding.

21. (original) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the structural member (A) and the structural member (B) are integrated together by a molding process selected from the group consisting of injection molding of different materials, resin insert injection molding, coextrusion molding of different materials and multilayer blow molding.

22. (previously presented) A thermoplastic resin integrated structure according to Claim 1, wherein the structural members (C)-(A)-(B) are integrated together in this order by welding or a molding process selected from the group consisting of injection molding of different materials, resin insert injection molding, coextrusion molding of different materials and multilayer blow molding.

23. (original) Automobile parts made from the thermoplastic resin integrated structure according to Claim 8.

24. (original) Automobile fuel-tank-related parts made from the thermoplastic resin integrated structure according to Claim 8.

25. (currently amended) A method of integrating a structural member (B) molded from polyolefin resin and a structural member (C) ~~molded from~~ consisting essentially of polyacetal resin, comprising using a structural member (A) molded from a resin composition (a) comprising 5-80% by weight of polyacetal resin (a-1) and 20-95% by weight of at least one resin (a-2) selected from the group consisting of polyolefin resin, olefinic elastomer and hydrogenated butadienic elastomer.